



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 40 23 030 C 2

21 Aktenzeichen: P 40 23 030.8-43
22 Anmeldetag: 19. 7. 80
43 Offenlegungstag: 24. 1. 91
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 30. 6. 94

61 Int. Cl.⁸:
B 01 D 53/34
B 01 D 53/14
C 10 L 10/00
F 23 J 15/00
B 01 J 20/04
B 01 J 20/34

DE 40 23 030 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität: 32 33 31
19.07.89 JP P 1-187652 28.07.89 JP P 1-187376
28.07.89 JP P 1-197378 28.07.89 JP P 1-197379
73 Patentinhaber:
Hitachi Zosen Corp., Osaka, JP
74 Vertreter:
ter Meer, N., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Müller, F.,
Dipl.-Ing., 81678 München; Steinmeister, H.,
Dipl.-Ing.; Wiebusch, M., 33617 Bielefeld; Uner, P.,
Dipl.-Phys. Ing.(grad.), Pat.-Anwälte, 81678 München

72 Erfinder:
Miura, Yoshimasa, Maizuru, Kyoto, JP; Ogino, Etsuo,
Maizuru, Kyoto, JP; Ito, Michio, Maizuru, Kyoto, JP;
Hama, Toshio, Nishinomiya, Hyogo, JP; Onitsuka,
Shigenori, Nara, JP; Ishida, Michio, Nara, JP; Dol,
Teruyuki, Kawachinagano, Osaka, JP; Kawanabe,
Teruhiko, Kobe, Hyogo, JP

66 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 38 16 310 C2
DE 32 32 081 A1
Staub, Reinhaltung der Luft 49, H. 6, Juni 89,
S. 205-209;

64 Trockenverfahren zur Behandlung von Verbrennungsabgasen

DE 40 23 030 C 2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Trockenverfahren zur Behandlung von Verbrennungsabgasen aus Kesseln, Öfen, Müllverbrennungsanlagen und dergleichen zur Steuerung bzw. Kontrolle der Luftverschmutzung, durch Entfernung von sauren Gasen, wie Schwefeloxiden (SO_x) und Chlorwasserstoff (HCl) aus Verbrennungsabgasen oder Rauchgasen und insbesondere ein Entschwefelungs-Denitrierungs-Simultan-trockenverfahren zur gleichzeitigen Entfernung solcher sauren Gase und Stickstoffoxiden (NO_x).

Da es keine Verfahren gibt, mit denen man gleichzeitig SO_x und NO_x aus Verbrennungsgasen oder Rauchgasen entfernen kann, müssen diese Oxide einzeln nach verschiedenen Verfahren entfernt werden. Ein typisches Entschwefelungsverfahren ist das Kalk-Gips-Verfahren, bei dem man zur Absorption von SO_x das Abgas mit einer Kalkaufschlämmung wäscht. Dieses Verfahren ist bereits technisch ausgereift und wird heutzutage in vielen Anlagen durchgeführt, welches, allerdings, da es ein Naßverfahren ist, Wasser und somit eine Behandlung des Ablaufs und des weißen Rauchs erfordert. Infolgedessen besteht ein Wunsch nach Trockenverfahren, die diese Unzulänglichkeiten nicht aufweisen. Ein typisches Trockenverfahren ist das Ofen-Entschwefelungsverfahren, bei dem man zur Absorption und Entfernung von SO₂ ein Ca-Entschwefelungsmittel, wie CaCO₃ oder Ca(OH)₂, dem Ofen eines mit pulverisierter Kohle gefeuerten Kessels, einer Müllverbrennungsanlage oder dergleichen direkt zuführt und im Ofen HCl herstellt. Bei diesem Verfahren handelt es sich ausschließlich um ein Trockenverfahren und es weist daher nicht die oben genannten Nachteile der Naßverfahren auf, wobei allerdings als sehr ernstzunehmendes Problem der niedrige Entschwefelungswirkungsgrad zu erwähnen ist. Augenblicklich wird dieses Verfahren noch durchgeführt.

Andererseits wird für die Denitrierung vornehmlich ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion angewandt, das unter Verwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel und eines Titan-Vanadium-Katalysators durchgeführt wird und in vielen Fällen gute Dienste geleistet hat. Es ist auch ein anderes Denitrierungsverfahren bekannt, bei dem zur nicht-katalytischen Entfernung von NO_x Ammoniak in einen Hochtemperaturbereich von mindestens 900°C eingeleitet wird. Bei diesem Verfahren wird Ammoniak oder je nach den anstehenden Bedingungen eine Verbindung, die bei thermischer Zersetzung Ammoniak herstellt, wie Ammoniumcarbonat, Harnstoff, Ammoniumformiat oder Ammoniumoxalat, verwendet. Jedoch ist bei diesem Verfahren eine größere Menge des Reduktionsmittels als beim katalytischen Verfahren erforderlich und es bringt nur einen Denitrierungswirkungsgrad von etwa 51%.

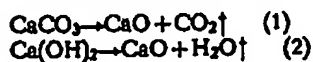
Wenn also sowohl SO_x als auch NO_x gleichzeitig entfernt werden müssen, dann hat man das Kalk-Gips-Naßverfahren zusammen mit dem Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion unter Verwendung von Ammoniak angewandt. Dieses kombinierte Verfahren ist weit verbreitet durchgeführt worden und es hat ausgezeichnete Eigenschaften dahingehend, daß das Verfahren einen hohen Entschwefelungswirkungsgrad und einen hohen Denitrierungswirkungsgrad erreicht, wenngleich dieses Verfahren, das im wesentlichen aus der Kombination der beiden oben genannten Verfahren besteht, nicht immer befriedigende Ergebnisse liefert, da das kombinierte Verfahren von komplexer Natur ist, eine Entschwefelung nach dem Naßverfahren bewirkt und hinsichtlich der anfänglichen Kosten und der laufenden Kosten sehr hoch angesetzt werden muß.

Man glaubt, daß der niedrige Wirkungsgrad des Ofen-Entschwefelungsverfahrens folgenden Ursachen zuzusprechen ist.

Bei dem Ofen-Entschwefelungsverfahren verwendet man im allgemeinen Ca-Entschwefelungsmittel, von denen typische Entschwefelungsmittel CaCO₃ und Ca(OH)₂ darstellen.

Wenn man das Entschwefelungsmittel dem Hochtemperaturbereich von Öfen zuführt, finden für die Absorption von SO₂ die folgenden Reaktionen statt.

Zersetzung von CaCO₃ oder Ca(OH)₂ im Hochtemperaturbereich:



Absorption von SO₂ durch das Entschwefelungsmittel im Hochtemperaturbereich:



Bei der Umsetzung der Formel (3) erniedrigt sich aber mit der Zeit im großen Ausmaß die SO₂-Absorptionsgeschwindigkeit, was den nachfolgend angegebenen Ursachen (a) bis (e) zuzuschreiben ist.

(a) Bei der Absorption von SO₂ bildet sich eine CaSO₄-Schicht auf den Oberflächen der CaO-Teilchen, so daß diese Schicht die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert.

(b) Bei der Absorption von SO₂ erniedrigt sich die SO₂-Konzentration um die Oberflächen der CaO-Teilchen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert wird.

(c) In der Regel erniedrigt sich die Innentemperatur der Öfen jeweils in deren abwärtsgehender Richtung, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Abfall der Temperatur erniedrigt wird.

(d) Beim Ofen-Entschwefelungsverfahren beschickt man den Ofen im allgemeinen mit dem Entschwefelungsmittel in Form eines Pulvers oder einer Aufschlämmung, dispergiert es und bringt es mit dem Abgas in Kontakt. Da dieser Kontakt innerhalb eines großen Raumes stattfindet, ist der Kontaktwirkungsgrad niedrig.

(e) Da die Reaktion zwischen dem Entschwefelungsmittel und dem Gas durch die Teilchenoberfläche des Mittels geschwindigkeitsbestimmend ist, ist es erwünscht, daß die Teilchengröße des Entschwefelungsmittels kleiner ist, um somit für die Reaktion eine vergrößerte Oberfläche zu erreichen. Es ist jedoch technisch nicht einfach, innerhalb des Ofens feine Teilchen gleichförmig zu dispergieren.

Aufgrund dieser Ursachen soll daher das herkömmliche Ofen-Entschwefelungsverfahren unvermeidlicherweise

se nur einen geringen Wirkungsgrad aufweisen.

Es wird nun angenommen, daß das Verhältnis der Menge an dem Ofen zugeführten Ca(Mol/h) zur Menge an im Ofen hergestellten SO_2 -Gas (Mol/h) ein Ca/S-Moläquivalenzverhältnis (nachfolgend als "Ca/S-Äquivalenzverhältnis" bezeichnet) darstellt. Beispielsweise beträgt nach den kürzlich durch die EPA (Environmental Protection Agency, USA) veröffentlichten Daten der Ofen-Entschwefelungswirkungsgrad etwa 60% bei Ca/S=3. Dieser geringe Wirkungsgrad scheint den oben angegebenen Ursachen zuzuschreiben zu sein. Eine wirklich wirkungsvolle Entschwefelung wird aber erst dann erreicht sein, wenn die oben genannten Ursachen beseitigt sind.

Die DE-A-32 32 081 beschreibt ein Absorptionsmittel für die trockene Entfernung von Schwefeldioxid und anderen Schadstoffen aus den Rauchgasen von Kesselsäuerungsanlagen, welches hauptsächlich aus einer feinkörnigen anorganischen Erdalkaliverbindung, wie einer Calciumverbindung, und einem Zusatz aus einer Carbonsäure und/oder einem Carbonsäuresalz besteht. Wird das Absorptionsmittel den Rauchgasen aufgegeben, so erfolgt die Injizierung des Absorptionsmittels z. B. bei Temperaturen von 100 bis 1100°C. Aus "Staub-Reinhaltung der Luft" 49, Heft 6, Juni 1989, Seiten 205—209, sind Untersuchungen zur Rauchgasentsäuerung mit Flugaschen bekannt, wobei zur Reduktion von Stickoxiden im Rauchgas die Flugasche mit Ammoniak behandelt wird. Zwar wird eine Reduktionsverbesserung durch den Zusatz des Flugasche-Ammoniak-Gemisches bei Temperaturen oberhalb von 450°C vermutet, ein Arbeiten in diesem höheren Temperaturbereich wird jedoch aus verschiedenen Gründen als technisch uninteressant dargestellt. Die DE 36 16 310 C2 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Entfernung von Stickoxiden aus Rauchgasen durch selektive Trockenadsorption, wobei ein Gemisch von Ammoniak als Reduktionsmittel und staubförmigem Additiv dem Abgas im Temperaturbereich von 80° bis 130°C zugesetzt wird.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur gleichzeitigen Entfernung von SO_x und NO_x jeweils mit hohen Wirkungsgraden und nur einem niedrigen Kostenaufwand zur Verfügung zu stellen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Entschwefelungs-Denitrierungs-Simultantrocknenverfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zur Entschwefelung einem Ofen oder Rauchabzugskanal ein Calcium-Entschwefelungsmittel zuführt, die Asche, die den Abfall des Mittels mit darin eingeschlossener nicht-umgesetzter Substanz enthält, aus dem Abgas sammelt, der gesammelten Asche ein Denitrierungsreduktionsmittel zusetzt und die das Abfallentschwefelungsmittel und das Reduktionsmittel enthaltende Asche zur Entschwefelung und Denitrierung in Form eines Pulvers oder einer Aufschlämmung in den Bereich des Ofens oder Rauchabzugskanals bläst, der eine Temperatur von 500 bis 1000°C aufweist.

Die Erfindung sei im folgenden näher unter Bezugnahme auf die beigelegten Zeichnungen erläutert.

Fig. 1 zeigt eine graphische Darstellung, die das Verhältnis zwischen dem Ca/S-Äquivalenzverhältnis und dem Entschwefelungswirkungsgrad erläutert;

Fig. 2 zeigt eine graphische Darstellung, die das Verhältnis zwischen dem Ca/S-Äquivalenzverhältnis und dem Ofen-Entschwefelungswirkungsgrad erläutert;

Fig. 3 zeigt eine graphische Darstellung, die das Verhältnis zwischen dem Ca/S-Äquivalenzverhältnis und dem effektiven Ca-Ausnutzungsverhältnis erläutert;

Fig. 4 zeigt eine graphische Darstellung, die das Verhältnis zwischen dem CaCl_2 -Umwandlungsverhältnis und dem Ofen-Entschwefelungswirkungsgrad erläutert;

Fig. 5(a), (b), (c) und (d) zeigen jeweils schematische Schnitte von Teilchen aus dem Abfallentschwefelungsmittel mit darin eingeschlossener nicht-umgesetzter Substanz;

Fig. 6 bis 8 zeigen Fließschemen der erfindungsgemäßen Verfahren;

Fig. 9 zeigt eine graphische Darstellung, die das Verhältnis zwischen dem Ca/S-Äquivalenzverhältnis und dem Entschwefelungswirkungsgrad erläutert;

Fig. 10 zeigt eine graphische Darstellung, die das Verhältnis zwischen dem NH_3/NO -Äquivalenzverhältnis und dem Denitrierungswirkungsgrad erläutert und

Fig. 11 zeigt ein Fließschema mit einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die einzelnen Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens werden nachfolgend näher erläutert.

Im allgemeinen gilt bei der Absorptionsreaktion nach der bereits erwähnten Formel (3), daß, je kleiner die Teilchengröße des verwendeten Ca-Entschwefelungsmittels ist, der Absorptionswirkungsgrad um so größer ist. Die in Fig. 1 erhaltenen Ergebnisse zeigen den Entschwefelungswirkungsgrad mit CaCO_3 . Die Kurve A in der graphischen Darstellung zeigt das mit CaCO_3 mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 12 μm erhaltene Ergebnis und die Kurve B das Ergebnis mit einer durchschnittlichen Teilchengröße bis zu 3 μm . Die graphische Darstellung zeigt, daß, je kleiner die Teilchengröße des Entschwefelungsmittels ist, um so größer der Entschwefelungswirkungsgrad ist. Borgwardt (in Chemical Engineering Science, Vol. 44, Nr. 1, 1988) hat berichtet, daß die spezifische Oberfläche von CaO, welches durch Wärmezersetzung von CaCO_3 nach Formel (1) erhalten wird, maximal 104 m^2/g beträgt und die spezifische Oberfläche von CaO, das aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nach Formel (2) erhalten wird, maximal 76 m^2/g beträgt. Wenn in der gleichen, oben angegebenen Weise CaCO_3 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit gleicher Teilchengröße auf ihren Entschwefelungswirkungsgrad untersucht werden, erreicht man gleichermaßen mit dem ersten einen höheren Wirkungsgrad. Der Grund dafür scheint der folgende zu sein. Die Umsetzung zwischen CaO und SO_2 ist eine Feststoff-Gas-Umsetzung, wobei die Geschwindigkeit durch die spezifische Oberfläche des CaO bestimmt wird. CaCO_3 erreicht einen höheren Entschwefelungswirkungsgrad, da das CaO aus der Wärmezersetzung des CaCO_3 eine größere spezifische Oberfläche als das CaO aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aufweist, so wie Borgwardt berichtet hat.

Es sind intensive Untersuchungen dahingehend durchgeführt worden, inwieweit eine vergrößerte spezifische Oberfläche dem CaO aus der Wärmezersetzung von Ca-Entschwefelungsmitteln auf der Grundlage dieses Prinzips verliehen werden kann, so daß die vorliegende Erfindung schließlich vollendet werden konnte.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann das Ca-Entschwefelungsmittel dem Ofen oder Rauchabzugskanal

einzelnen (siehe Fig. 6) zugeführt werden oder zusammen mit der Asche, die das Abfallmittel und das Denitrierungsreduktionsmittel (siehe Fig. 7) enthält.

Beispiele für verwendbare Denitrierungsreduktionsmittel sind Ammoniak, Ammoniumsake, wie Ammoniumcarbonat, Ammoniumformiat und Ammoniumoxalat, sowie Harnstoff und Harnstoffderivate, die entweder einzeln oder in Kombination in Form eines Pulvers oder einer Lösung verwendet werden.

Die Asche, die das Abfallentschwefelungsmittel und das Reduktionsmittel enthält, wird in Form eines Pulvers oder einer Aufschlämmung in den Bereich eines Ofens oder Rauchabzugskanals geblasen, der eine Temperatur von 500 bis 1000°C, insbesondere 600 bis 900°C aufweist. Bei höheren Temperaturen als 1000°C kann im Verfahren NO_x aufgrund der Bildung von NO_x nicht entfernt werden. Bei niedrigeren Temperaturen als 500°C erniedrigen sich der Entschwefelungswirkungsgrad und der Denitrierungswirkungsgrad auf Werte, die nicht mehr von praktischer Bedeutung sind.

Vorzugsweise erhöht man den Gehalt an Abfallentschwefelungsmittel in der gesammelten Asche durch Entfernung der Asche mit einem pneumatischen Klassierapparat oder einer ähnlichen Aschentrennvorrichtung.

Das erfindungsgemäße Entschwefelungs-Denitrierungsverfahren erreicht einen Entschwefelungswirkungsgrad von mindestens 80% und einen Denitrierungswirkungsgrad von mindestens 60%. Wenn man beispielsweise Asche, die das Abfallentschwefelungsmittel und 20% Harnstoff enthält, in einen Bereich von etwa 800°C bei einem Ca/S-Verhältnis von 3 bläst, erreicht das Verfahren einen Entschwefelungswirkungsgrad von etwa 90% und einen Denitrierungswirkungsgrad von etwa 70%.

Wenn man kein Reduktionsmittel zusetzt, ereignet sich weder eine Entschwefelung noch eine Denitrierung im Temperaturbereich von 500 bis 1000°C. Die Tatsache, daß die Zugabe des Reduktionsmittels zur gesammelten Asche eine Entschwefelung und Denitrierung im Niedrigtemperaturbereich bewirkt, ist eine völlig neue Erkenntnis. Diese Tatsache soll der Aktivierung der Teilchenoberfläche des Ca-Entschwefelungsmittels durch das Reduktionsmittel zuzusprechen sein.

Die Fig. 6 zeigt ein Fließschema, das den Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens erläutert. Dieses System besteht im wesentlichen aus einem Aufkochgefäß bzw. Kochkessel (1), einem Lufterhitzer (2) zur Kühlung des im Aufkochgefäß hergestellten Abgases, einem Staubsammler (3), wie ein elektrischer Staubsammler oder ein Beutelfilter, zur Entfernung von Staub aus dem Abgas, einem Injektor (4) zur Injizierung des Ca-Entschwefelungsmittels in den Ofen des Aufkochgefäßes (1), einer Aschentrennvorrichtung (7), wie ein pneumatischer Klassierapparat, zur Erhöhung des Gehalts an Abfallentschwefelungsmittel in der mit den Staubsammler (3) gesammelten Asche, einer Mischvorrichtung (5) zum Vermischen der gesammelten Asche mit dem Denitrierungsreduktionsmittel und einem Injektor (6) zur Injizierung der Asche, die das Abfallentschwefelungsmittel und das Reduktionsmittel enthält, in den Rauchabzugskanal. Das Ca-Entschwefelungsmittel wird dem Ofen des Aufkochgefäßes (1) mit dem Injektor (4) zur Entschwefelung zugeführt. Das mit dem Aufkochgefäß (1) hergestellte Abgas wird mit dem Lufterhitzer (2) abgekühlt, und die Asche, die das Abfallentschwefelungsmittel mit darin eingeschlossener nicht-umgesetzter Substanz enthält, wird dann aus dem Abgas mit dem Staubsammler (3) gesammelt. Man engt mit der Aschentrennvorrichtung (7) das in der gesammelten Asche vorhandene Abfallentschwefelungsmittel auf einen Gehalt von mindestens 30% ein, worauf man das Reduktionsmittel mit der Asche mit der Mischvorrichtung (5) vermischt. Diese Asche, die das Abfallentschwefelungsmittel und das Reduktionsmittel enthält, wird zur Entschwefelung und Denitrierung mit dem Injektor (6) in den Rauchabzugskanal im Kreislauf zurückgeführt.

Die Menge an Abfallentschwefelungsmittel in der Asche, die Menge an der Asche zuzusetzendem Reduktionsmittel und das Verhältnis zwischen der Asche und dem Reduktionsmittel werden je nach dem ins Auge gefaßten Entschwefelungswirkungsgrad und Denitrierungswirkungsgrad bestimmt. Wenn ein hoher Entschwefelungswirkungsgrad und ein hoher Denitrierungswirkungsgrad erforderlich sind, dann wird die Asche, die den Abfall und das Reduktionsmittel enthält unveränderbar in erhöhter Menge in den Rauchabzugskanal eingeleitet.

Die Fig. 7 zeigt ein Fließschema, das eine andere Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens erläutert. Das System unterscheidet sich von dem in Fig. 6 gezeigten hinsichtlich der Stelle, wo frisches Ca-Entschwefelungsmittel zugesetzt wird. Im vorliegenden Fall wird das Entschwefelungsmittel nicht einzeln in den Ofen des Aufkochgefäßes (1) injiziert, sondern mit der Asche, die das Abfallentschwefelungsmittel und das Reduktionsmittel enthält, mit der Mischvorrichtung (5) vermischt, und zusammen mit der Asche dem Rauchabzugskanal zugeführt. Obwohl das vorliegende Verfahren im Grunde das gleiche wie das in Fig. 6 aufgezeigte Verfahren ist, ist dieses System dahingehend vereinfacht, daß der Injektor zur Zuführung des Ca-Entschwefelungsmittels in den Ofen fehlt. Da aber im Ofen keine Entschwefelung stattfindet, wird die Asche, die das Abfallentschwefelungsmittel und das Reduktionsmittel enthält, in erhöhter Menge zugesetzt. Das ausgeströmte Abgas die gleiche SO₂-Konzentration wie im Fall des Fließschemas von Fig. 6, obwohl keine Entschwefelung im Ofen stattfindet, aufweist, muß die Asche, die den Abfall und das Reduktionsmittel enthält, einen höheren Entschwefelungswirkungsgrad erreichen und daher in größerer Menge zugeführt werden. Beide Systeme sind exakt gleich im Hinblick auf die Entfernung von NO_x, und es besteht kein Unterschied zwischen ihnen hinsichtlich der Mengen an Asche, die den Abfall und das Reduktionsmittel enthält.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren, welches ein totales Trockenverfahren ist, bewirkt man die gleichzeitige Entschwefelung und Denitrierung mit wesentlich größerer Leichtigkeit als bei der herkömmlichen Kombination des Kalk-Gips-Naßverfahrens und des katalytischen Reduktionsverfahren unter Verwendung von Ammoniak. Die gleichzeitige Entschwefelung und Denitrierung im Niedrigtemperaturbereich unter Verwendung der Denitrierungsreduktionsmittel enthaltenden gesammelten Asche hat nicht nur Vorteile hinsichtlich der Reinigung des Abgases, sondern es ist ebenfalls in wirtschaftlicher Hinsicht vorteilhaft, da das Abfallentschwefelungsmittel mit der darin eingeschlossenen nichtumgesetzten Substanz in wirkungsvoller Weise verwendet wird. Das Abfallentschwefelungsmittel in der Asche enthält einen hohen Anteil an CaSO₄, so daß das vorliegende Verfahren ebenfalls hinsichtlich der Durchführung der Nachbehandlung Vorteile aufweist.

Bei der bevorzugten Ausführungsform, bei der der Asche vor dem Zusatz des Denitrierungsreduktionsmittels eine Säure zugesetzt wird, bläst man die das Salz und das Reduktionsmittel enthaltende Asche vorzugsweise in Form eines Pulvers oder einer Aufschlämmung in den Bereich des Ofens oder des Rauchabzugskanals, der 500 bis 1000°C, insbesondere 600 bis 900°C aufweist. Bei höheren Temperaturen als 1000°C kann kein NOx aufgrund der Bildung von NOx entfernt werden. Bei niedrigeren Temperaturen als 500°C erniedrigt sich der Entschwefelungswirkungsgrad und der Denitrierungswirkungsgrad auf Werte, die in der Praxis nicht mehr von Nutzen sind.

Beispiele für bevorzugte Säuren sind Chlorwasserstoffsäure in flüssiger oder gasförmiger Form Salpetersäure, Essigsäure, Oxalsäure und Ameisensäure, die entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Vorzugsweise erhöht man den Gehalt an Abfallentschwefelungsmittel in der gesammelten Asche durch Entfernung der Asche mit einem pneumatischen Klassierapparat oder ähnlichen Aschentrennvorrichtungen.

Im folgenden werden die Umstände beschrieben, die zur Vollendung des erfindungsgemäßen Verfahrens, d. h. dem Trockenverfahren zur gleichzeitigen Entschwefelung und Denitrierung, geführt haben.

Man kann durch folgende Maßnahmen den Entschwefelungswirkungsgrad des Ofen-Entschwefelungsverfahrens direkt verbessern:

- i) Zuführen des Entschwefelungsmittels in den Bereich des Ofens, der die optimale Temperatur aufweist,
- ii) sinnvolles Zuführen eines Pulvers aus Entschwefelungsmittel in den Ofen, um somit das Mittel zu dispergieren und das Mittel in wirkungsvoller Weise mit dem Abgas in Kontakt zu bringen und
- iii) Verwenden von derartigen Teilchen des Absorptionsmittels, die eine große Oberfläche haben, d. h. welche klein sind, da die SO₂-Absorptionsreaktion durch das Entschwefelungsmittel eine Feststoff-Gas-Umsetzung ist, die durch die Teilchenoberfläche gesteuert wird.

Wie bereits ausgeführt worden ist, hat die EPA aus USA berichtet, daß der bei einem Ca/S-Äquivalenzverhältnis von 3 erreichte Entschwefelungswirkungsgrad etwa 60% beträgt. Weiterhin soll das Verhältnis der effektiven Ausnutzung des Ca-Entschwefelungsmittels 20% betragen, während dessen die verbleibenden 80% des Ca-Bestandteils ausströmt und zusammen mit der Asche in Form von CaO oder CaCO₃ deponiert wird. Demzufolge ist die effektive Ca-Ausnutzung beim herkömmlichen Ofen-Entschwefelungsverfahren im allgemeinen sehr viel niedriger als das Ca-Ausnutzungsverhältnis beim Naßverfahren, welches mindestens 95% beträgt und bedarf daher unbedingt einer Verbesserung.

Das effektive Ausnutzungsverhältnis kann durch Rückführung des in der Asche vorhandenen Abfallentschwefelungsmittels mit darin eingeschlossener nichtumgesetzter Substanz in den Ofen, um somit das Mittel wieder zur Absorption von SO₂ zu verwenden, verbessert werden.

Das typischste Rückführungssystem ist das Wirbelschichtsystem zur Rückführung. Es ist aus der Literatur bekannt, daß dieses System einen Entschwefelungswirkungsgrad von 90% bei einem Verhältnis Ca/S + 1,5 erreicht. Das dann erreichte Ca-Ausnutzungsverhältnis beträgt etwa 60%, was eine bemerkenswerte Verbesserung gegenüber den entsprechenden Verhältnissen der herkömmlichen Ofen-Entschwefelungsverfahren darstellt. Beim Wirbelschichtsystem soll die Rückführungsrate etwa das hundertfache der Ausströmungsrate der Asche betragen, was aufgrund der Rückführung zu einem beträchtlich hohen Leistungsverlust führt.

Daher kann man mit dem herkömmlichen Ofen-Entschwefelungsverfahren (a) keinen hohen Entschwefelungswirkungsgrad von mindestens 90% erreichen und daher nicht die Standardbedingungen zur Entfernung von SO₂ in Ländern mit strikten Verordnungen zur Umweltverschmutzung erfüllen und (b) weist dieses ein außerordentlich niedriges effektives Ca-Ausnutzungsverhältnis auf, was dazu führt, daß eine erhöhte Menge an Asche anfällt und höhere Kosten für Chemikalien aufgewendet werden müssen. Es wird daher nur in geringerem Ausmaß in diesem Land als in den USA und kürzlich auch in den europäischen Ländern durchgeführt.

Um diese Probleme beim Ofen-Entschwefelungsverfahren zu überwinden, wurden grundlegende Verbesserungen bei den Maßnahmen i) bis iii) vorgenommen sowie die Rückführung des Abfallentschwefelungsmittels mit darin eingeschlossener nicht-umgesetzter Substanz durchgeführt und es wurde untersucht, wie man das Abfallentschwefelungsmittel zur Verbesserung der Absorptionsfähigkeit an SO₂ aus dem Abfall aktiviert und weiterhin Testreihen unter Zugrundelegung der genannten Bemühungen hinsichtlich der Trockenverfahren zur gleichzeitigen Entschwefelung und Denitrierung durchgeführt.

Das folgende hat sich dabei ergeben:

(1) Das Absorptionsmittel ergibt bei verminderter Teilchengröße einen verbesserten Entschwefelungswirkungsgrad. Beispielsweise erreicht CaCO₃ bei einer Teilchengröße bis zu 3 µm einen Entschwefelungswirkungsgrad von 90% bei Ca/S = 3.

(2) Das die nicht-umgesetzte Substanz enthaltende Abfallentschwefelungsmittel verursacht bei der Rückführung zur Wiederverwendung abermals eine Entschwefelung. Bezogen auf das effektive Ca der im Abfall vorhandenen nicht-umgesetzten Substanz beträgt der Entschwefelungswirkungsgrad bei Ca/S = 3 etwa 67%. Wenn man das Abfallentschwefelungsmittel bei erhöhter Geschwindigkeit rückführt, kann ein noch höherer Entschwefelungswirkungsgrad erreicht werden, der dennoch niedriger ist als der im obigen Fall (1) erreichte Wirkungsgrad.

(3) Das die nicht-umgesetzte Substanz enthaltende Abfallentschwefelungsmittel kann durch mindestens teilweises Neutralisieren mit einer Säure der nicht-umgesetzten Substanz im Abfall aktiviert werden. Wenn dann das in dieser Weise behandelte Abfallmittel in den Hochtemperaturbereich des Ofens zugeführt wird, dann erreicht der die nicht-umgesetzte Substanz enthaltende Abfall durch die Zersetzungsreaktion des Ca-Salzes in diesem Bereich durch die Absorption von SO₂ einen Entschwefelungswirkungsgrad oberhalb von 90% bei Ca/S = 3.

(4) Wenn man dem Ofen nach der Neutralisationsbehandlung (3) Ammoniak zuführt, dann geschieht innerhalb des Ofens gleichzeitig mit der Entschwefelung eine Denitrierung. Wenn man beispielsweise Ammoniak bei einem Verhältnis von 3 hinsichtlich NH_3 (Mol)/ NO (Mol) verwendet, dann erreicht der Denitrierungswirkungsgrad 70%. Wenn in diesem Fall der Ofen für eine Verbrennung mit inhibiertem NO_x unter Bildung eines Abgases, welches eine herabgesetzte NO_x -Konzentration von etwa 200 ppm aufweist, geeignet ist, dann kann man, wenn man mit ihm das vorliegende Verfahren durchführt, die NO_x -Konzentration auf 60 ppm vermindern.

Das Trockenverfahren zur gleichzeitigen Entschwefelung und Denitrierung erreicht einen hohen Entschwefelungswirkungsgrad von mindestens 90% bei einem niedrigen Ca/S -Äquivalenzverhältnis, d. h. mit einem Verbrauch einer verminderten Menge an frischem Entschwefelungsmittel, und ergibt weiterhin gleichzeitig einen hohen Denitrierungswirkungsgrad innerhalb des Ofens von mindestens 70%.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

Referenzbeispiel 1

Man neutralisiert CaCO_3 als Entschwefelungsmittel mit einer Teilchengröße bis zu 3 μm mit Essigsäure in einer Menge von 10%, bezogen auf das Gewicht. Man untersucht dieses Behandlungsmittel auf seinen SO_2 -Absorptionswirkungsgrad. Das Ergebnis ist durch die Kurve C in Fig. 1 wiedergegeben.

Der Vergleich der drei Kurven in der graphischen Darstellung zeigt, daß das CaCO_3 durch die Behandlung in bemerkenswerter Weise hinsichtlich des Entschwefelungswirkungsgrads verbessert wird. Beispielsweise ergibt die Vorbehandlung mit Essigsäure die folgende Wirkung bei $\text{Ca/S} = 2$.

Kurve	Entschwefelungsmittel	Wirkungsgrad
(A)	Teilchen mit 12 μm	55 %
(B)	Teilchen bis zu 3 μm	70 %
(C)	Behandelte Teilchen bis zu 3 μm	80 %

Dieses ist möglicherweise folgenden Ursachen zuzusprechen:

Umsetzung von CaCO_3 und Essigsäure:



Wärmezersetzung des Produkts:



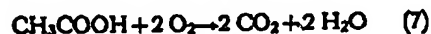
Die Wärmezersetzung von Calciumacetat nach Formel (5) ergibt CaO , welches eine größere spezifische Oberfläche als das CaO aus der Wärmezersetzung von CaCO_3 und somit einen höheren Entschwefelungswirkungsgrad besitzt.

Ein solches Ergebnis ist auch zu erreichen, wenn man anstatt der organischen Säure eine anorganische Säure verwendet. Beispielsweise erreicht man mit Chlorwasserstoff wie Essigsäure eine bemerkenswerte Verbesserung hinsichtlich des Denitrierungswirkungsgrads.

Wenn man allerdings als anorganische Säure Chlorwasserstoff verwendet, dann wird bei der Zersetzung des Neutralisationsprodukts HCl freigesetzt, was wiederum zur Korrosion der Geräte führen kann.



Wenn man andererseits eine organische Säure, z. B. Essigsäure verwendet, dann erzeugt die Zersetzung des Neutralisationsprodukts CH_3COOH , welche wiederum in Gegenwart von Sauerstoff eine Verbrennungsreaktion im Hochtemperaturbereich eingeht und in harmloses Wasser und Kohlenstoffdioxid zersetzt wird. Infolgedessen ist ein Einsatz von organischen Säuren wünschenswert.



Referenzbeispiel 2

(1) Wirksame Dispersion des Entschwefelungsmittels mit verminderter Teilchengröße

Man dispergiert gleichmäßig in einem Ofen CaCO_3 als Entschwefelungsmittel mit einer Teilchengröße bis zu 3 μm und führt eine Entschwefelungsreaktion bei optimaler Temperatur durch. Der erreichte Entschwefelungswirkungsgrad ist wesentlich höher als beim herkömmlichen Verfahren mit größeren Teilchen. Man führt Ofen-Entschwefelungstestserien durch Heizen mit Kohlestaub bei einer Geschwindigkeit von 10 kg/h in einem

Testofen mit einer Kapazität bzw. Volumen von 0,38 m³ (welcher nachfolgend als "kleiner Testofen" bezeichnet wird) durch und erhält die folgenden Ergebnisse.

Man führt feinteilig zerkleinertes CaCO₃ in Form einer gleichmäßigen Dispersion einer Testapparatur zu und untersucht hinsichtlich der Entschwefelung. In Fig. 2 veranschaulicht die Kurve C das Ergebnis. Kurve C zeigt, daß ein Entschwefelungswirkungsgrad von 70% bei Ca/S=2 und ein Entschwefelungswirkungsgrad von 90% bei Ca/S=3 erreicht werden kann. Der Entschwefelungswirkungsgrad ist sehr viel höher als der der EPA-Daten, was wahrscheinlich auf die Beseitigung der Ursachen (d) und (e) zurückzuführen ist.

(2) Rückführung des nicht-umgesetzte Substanz enthaltenden Abfallentschwefelungsmittels

Fig. 3 zeigt die berechneten Verhältnisse der effektiven Ausnutzung des Ca in dem chemischen Mittel, das für den durch Kurve C von Fig. 2 wiedergegebenen Entschwefelungstest verwendet worden ist. (Der Wendepunkt zwischen 3 und 4 beim Ca/S-Äquivalentverhältnis bedeutet, daß der Entschwefelungswirkungsgrad nicht 100% übersteigen wird, selbst wenn das Ca/S-Verhältnis höher als die Verhältnisse in diesem Bereich angesetzt wird.) Aus Fig. 3 ist beispielsweise zu erkennen, daß bei einem Entschwefelungswirkungsgrad von 70% und Ca/S=2 effektiv 35% Ca ausgenutzt werden und bei der einstufigen Entschwefelung, wenn sie alleine durchgeführt wird, 65% des effektiven Ca-Bestandteils des nicht-umgesetzte Substanz enthaltenden Abfallentschwefelungsmittels abgeführt und mit der Asche entfernt werden kann.

Gemäß diesem Verfahren wird das Abfallentschwefelungsmittel zur Wiederverwendung im Kreislauf zurückgeführt.

Man führt das Abfallentschwefelungsmittel mit der darin eingeschlossenen nicht-umgesetzten Substanz einem kleinen Testofen zu und untersucht auf den Entschwefelungswirkungsgrad. Bei diesem Test führt man den Abfall in den Bereich innerhalb des Ofens, der eine Temperatur von 1200°C aufweist. In Fig. 2 verdeutlicht die Kurve A das Testergebnis. Die später gezeigte Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung des untersuchten Abfallmittels auf. Man stellt die den Abfall enthaltende Asche aus der Asche aus dem obigen bei Ca/S=3 während kontinuierlicher Entschwefelung durchgeführten Test her, indem man einen Teil der Asche mit einer pneumatischen Klassiervorrichtung entfernt. Der Aschegehalt ist demzufolge niedriger als der Aschegehalt von herkömmlichen Abfallentschwefelungsmitteln.

Der in Tabelle 1 aufgezeigte effektive CaO-Gehalt beträgt 34,5 Gew.-%. Bei dem in Fig. 2 aufgeführten Entschwefelungswirkungsgrad entspricht Kurve A nur einem Wert von 40% bei Ca/S=4. Wenn allerdings die gleiche, den Abfall enthaltende Asche in den Bereich eines Testofens mit einer Temperatur bis zu 1000°C geführt wird, dann kommt es zu einem Entschwefelungswirkungsgrad, wie er in Fig. 2 durch Kurve B verdeutlicht ist. Die zugeführte Asche weist nämlich einen verbesserten Wirkungsgrad von 75% bei Ca/S=4 auf. Der Unterschied zwischen den Kurven A und B ist auf den Temperaturunterschied der Atmosphäre zwischen den verschiedenen Bereichen, in denen die Asche zugeführt worden ist, zurückzuführen. Die Differentialthermoanalyse hat ergeben, daß bei den Bedingungen der Kurve A CaSO₄ unter Freisetzung von SO₂ zersetzt wird. Dieses Ergebnis zeigt, daß es möglich ist, einen hohen Entschwefelungswirkungsgrad zu erhalten, sogar unter Verwendung des Abfallentschwefelungsmittels mit darin eingeschlossener nicht-umgesetzter Substanz, wenn der Abfall einem Bereich mit optimaler Temperatur in großer Menge zugeführt wird.

Der Abfall hat anscheinend trotzdem schlechtere Eigenschaften als das frische Entschwefelungsmittel und die verschlechterten Eigenschaften sind der bereits genannten Ursache (a) zuzuschreiben.

(3) Aktivierung des Abfallentschwefelungsmittels

Wenn man das nicht-umgesetzte Substanz enthaltende Abfallentschwefelungsmittel in großer Menge für die zweistufige Entschwefelung rückführt, dann führt man eine große Menge an Asche durch das System, so daß sich Probleme ergeben, wie Verstopfung oder Verschleiß des Rohrmaterials oder der Leitungen mit den Teilchen und ein Staubsammler mit erhöhter Kapazität verwendet werden muß und erhöhte Kosten für den Transport auftreten. Bei der zurückzuführenden Menge sollte deshalb vorzugsweise nur eine minimale Menge erforderlich sein. Bei dem Versuch, die zurückzuführende Menge herabzusetzen, wird bei dem kleinen Testofen die Zugabe eines sauren Gases zur Aktivierung des Abfallentschwefelungsmittels getestet. Man hat insbesondere die Asche, welche den Abfall mit darin eingeschlossener nicht-umgesetzter Substanz enthält, mit einer vorbestimmten Menge an HCl-Gas behandelt, dann dem Bereich mit einer Temperatur bis zu 1000°C bei Ca/S=1,3 zugeführt und dann den Entschwefelungswirkungsgrad untersucht. In Fig. 4 ist das Ergebnis gezeigt, aus dem eine bemerkenswerte Verbesserung gegenüber dem durch Kurve B in Fig. 2 gezeigten Wirkungsgrad hervorgeht. Der Grund ist darin zu sehen. Man neutralisiert mit dem zugeführten HCl die nicht-umgesetzte Substanz, CaO, in dem Abfallmittel. In diesem Fall ist zu sehen, daß je größer das CaCl₂-Umwandlungsverhältnis ist, um so größer der Entschwefelungswirkungsgrad ist. Man erreicht den in Fig. 4 gezeigten Wirkungsgrad bei einem festgesetzten Ca/S-Äquivalenzverhältnis von 1,3. Die untersuchte abfallhaltige Asche weist die in Tabelle 1 gezeigte Zusammensetzung auf.

Aus Fig. 4 ist zu entnehmen, daß, wenn das CaCl₂-Umwandlungsverhältnis beispielsweise 30% beträgt, ein Entschwefelungswirkungsgrad von etwa 90% sogar bei einem niedrigen Ca/S-Äquivalenzverhältnis von 1,3 erreicht werden kann. Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Neutralisationsreaktion die bei Ursache (a) erwähnte CaSO₄-Schicht durchbricht bzw. zerstört und eine aktivierte Oberfläche aus CaO gebildet wird, was zu einer beschleunigten Entschwefelung führt.

Es wird angenommen, daß dieses Verfahren die folgende Aufeinanderfolge von Reaktionen umfaßt. (Es ist aber wahrscheinlich, daß die Reaktionen (IV) und (V) gleichzeitig erfolgen.)

(III) Reaktion des mit CaSO_4 bedeckten CaO mit HCl (bei Raumtemperatur):



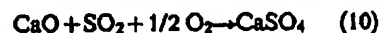
5 (IV) Zersetzung von CaCl_2 im Hochtemperaturbereich:



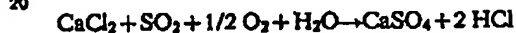
(V) Absorption von



15 durch CaO mit aktiver Oberfläche im Hochtemperaturbereich:



Alternativ können die Reaktionen (IV) und (V) folgendermaßen ablaufen:



(VI) Zweite Reaktion zwischen CaO und HCl im Niedrigtemperaturbereich:



Zum besseren Verständnis der Aufeinanderfolge der Reaktionen zeigt Fig. 5 schematisch das Entschwefelungsmittel-Teilchen. (Das Produkt aus der Sekundärreaktion in diesem Fall ist CaCl_2 .)

Wenn die Wärmezersetzung wie in Fig. 5 im obigen Verfahren nach Formel (9) im Hochtemperaturbereich abläuft, dann bildet die Freisetzung von HCl Poren in der Oberfläche des CaO -Teilchens, worauf sich dann eine vergrößerte Oberfläche unter Aktivierung des Teilchens bildet. (Andererseits wird angenommen, daß die Wärmezersetzung das CaO -Teilchen in kleinere Teilchen unter Bildung einer vergrößerten Oberfläche zerkleinert.)

Man führt die Entschwefelung bei verschiedenen Ca/S -Äquivalenzverhältnissen für das Abfallentschwefelungsmittel durch, in welchem man das Umwandlungsverhältnis der nicht-umgesetzten Substanz CaO zu CaCl_2 auf einen vorbestimmten Wert von 10% bestimmt hat. In Fig. 2 zeigt die Kurve den dann erreichten Entschwefelungswirkungsgrad.

Diese Kurve zeigt, daß die Zugabe von HCl den Abfall voll aktiviert und man einen höheren Wirkungsgrad hat als bei Kurve A, die frisches Entschwefelungsmittel repräsentiert, erhält.

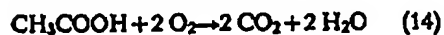
Als nächstes soll die Verwendung von Essigsäure als Aktivierungsmittel zur Neutralisation beschrieben werden. Im Fall der Essigsäure findet die folgende Reaktion statt:



Das entstandene Calciumacetat zersetzt sich in der Wärme folgendermaßen:



Die Schritte der Aktivierung und SO_2 -Absorption sind exakt die gleichen als im Fall der Verwendung von HCl . Jedoch verbrennt die Essigsäure, welche eine organische Substanz ist, wenn sie mit Sauerstoff im Hochtemperaturbereich in Kontakt kommt.



Demzufolge wandelt sich, im Gegensatz zum anorganischen Neutralisationsmittel, das organische Neutralisationsmittel beim Verbrennen in CO_2 und H_2O um und hat den Vorteil, daß es wie bei der Verwendung von HCl nicht zu Korrosionen der Geräte oder zur Freisetzung von Abfall- HCl mit darin eingeschlossener nicht-umgesetzter Substanz kommt.

Weiterhin ist bei der Essigsäure die Beziehung zwischen dem Umwandlungsverhältnis zu $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und dem Entschwefelungswirkungsgrad annähernd der in Fig. 4 gezeigten; es hat sich herausgestellt, daß Essigsäure in der Tat wirksam als Aktivierungsmittel fungiert und einen Entschwefelungswirkungsgrad erreicht, der mit dem Anstieg des Umwandlungsverhältnisses ansteigt.

Mit Cl_2 -Gas, Br -Gas oder ähnlichen Gasen, die man anstatt von HCl -Gas verwendet, erreicht man genau die gleichen Ergebnisse. Insbesondere entfaltet Br_2 -Gas ebenfalls innerhalb des Ofens eine Denitrierungswirkung, wodurch es als begünstigte Substanz anzusehen ist.

Wie bereits ausgeführt worden ist, haben sich anorganische Säuren, anorganische Säuregase, organische Säuren und organische Säuregase als sehr wirksam bei der Aktivierung von Abfallentschwefelungsmitteln erwiesen. Es ist ebenfalls festgestellt worden, daß die Kombination aus der Aktivierungsmethode mit dem herkömmlichen Entschwefelungsverfahren in großem Ausmaß die Menge an frischem, zuzuführenden Ent-

schwefelungsmittel vermindert und ein hoher Entschwefelungswirkungsgrad von mindestens 90% bei einer Zufuhr im Ca/S-Äquivalenzverhältnis von 2 erreicht wird.

Bestandteil	Menge (Gew.-%)	
CaSO ₄	28,56	5
CaO	32,56	
CaCO ₃	3,60	
Asche	35,28	10

Die folgenden Vergleichsbeispiele 1 und 2 und Beispiel 1 beschäftigen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Vergleichsbeispiel 1 15

In diesem Vergleichsbeispiel überprüft man das herkömmliche Kalk-Blas-Verfahren auf seinen Entschwefelungswirkungsgrad und Denitrierungswirkungsgrad und verdeutlicht somit die später beschriebenen Merkmale des Beispiels 1. Fig. 8 stellt ein Fließschema dar, das das im vorliegenden Vergleichsbeispiel und Beispiel 1 angewandte Testverfahren erläutert. Das Testsystem besteht in erster Linie aus einer Verbrennungskammer (16) zum Verbrennen von Kohlenstaub und einer Reaktionskammer (11), die in abwärtsgehender Richtung von der Kammer (16) zur Entschwefelung und Denitrierung vorgesehen ist. Die Verbrennungskapazität beträgt 10 kg/h. Mit diesem System sind die Verbrennungstemperatur und die Menge an herzustellendem NO_x durch Verbrennen von Propan als Hilfsbrennstoff steuerbar und die SO₂-Konzentration des Abgases ist durch Injektion von SO₂-Gas einstellbar. Die Reaktionskammer (11) ist mit einer nicht-rostenden Stahlröhre mit einem Innendurchmesser von 330 mm und einer Höhe von 4 m ausgerüstet und mit Hilfe von elektrischen Heizvorrichtungen (12), die um die Röhre angebracht sind, bis zu einer vorgeschriebenen Temperatur steuerbar. Man injiziert CaCO₃ als Entschwefelungsmittel in die Verbrennungskammer (16). Zusammen in einem Luftstrom injiziert man in die Reaktionskammer (11) durch einen Einlaß (21) an ihrem Kopf die in Beispiel 1 zu verwendende Asche, die das Abfallentschwefelungsmittel und das Reduktionsmittel enthält. Man mißt die O₂-, SO₂- und NO_x-Konzentrationen mit den Analysiervorrichtungen (17) und (18), die sich am Auslaß der Reaktionskammer (11) bzw. am Auslaß eines Beutelfilters (13) befinden. Man kühlt das Abgas mit einer Luftheizvorrichtung (14) und einer Gaskühlvorrichtung (15), trennt es vom Staub mit dem Beutelfilter (13) und setzt es an die Atmosphäre frei. Das Schema zeigt weiterhin ein Thermometer (19) und ein Durchflußmeßgerät (20).

Man führt der Verbrennungskammer des Systems feinteilig zerkleinertes CaCO₃ (mit einer mittleren Teilchengröße von 3 µm) als Entschwefelungsmittel zu. Die wichtigsten Bedingungen sind nachfolgend angegeben. Das System erreicht einen Entschwefelungswirkungsgrad von 62% mit einem Denitrierungswirkungsgrad von 0%.

Brennstoff:	Mischung aus Propan und Kohlestaub (Propan: 0,64 Nm ³ /h, Kohle: 3,24 kg/h)	40
Luftverhältnis:	1,81 (Sauerstoffkonzentration des Abgases: 9,4%)	
Geschwindigkeit des abgeführten Abgases:	70 Nm ³ /h	
NO _x -Konzentration:	260 ppm	45
SO ₂ -Konzentration:	900 ppm (eingestellt durch Zugabe von reinem SO ₂)	
Reaktionsdauer:	4 Sekunden	
Temperatur:	1200 bis 1300° C in der Verbrennungskammer, 1100° C in der Reaktionskammer	50
Ca/S:	2,1	

Unter Verwendung von feinteilig zerkleinertem CaCO₃ bei hoher Reaktionstemperatur erreicht man den erwähnten Entschwefelungswirkungsgrad von 62%. Wenn das System unter genau den gleichen Reaktionsbedingungen wie oben in Betrieb gehalten wird, allerdings mit der Maßgabe, daß man die Reaktionstemperatur von 1100° C auf 780° C vermindert, dann erhält man einen Entschwefelungswirkungsgrad von 15%.

Vergleichsbeispiel 2

Man erhält das System von Fig. 8 unter den gleichen Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 1 mit der Maßgabe in Betrieb, daß man der Verbrennungskammer (16) kein Entschwefelungsmittel zuführt und die Asche der in Tabelle 1 in Beispiel 2 angegebenen Zusammensetzung in die Reaktionskammer (11) einbringt.

Man stellt die Asche aus der mit dem Beutelfilter (13) gesammelten Asche durch Konzentrieren des Abfallentschwefelungsmittels in der Asche mit einer pneumatischen Klassiervorrichtung her. Man verwendet die Asche in einer Menge, daß das Verhältnis von Ca zu CaO und CaCO₃ zu S, d. h. Ca/S 2,1 beträgt. Bei einer Reaktionstemperatur von 780° C erreicht man einen Entschwefelungswirkungsgrad von 10 bis 15% und einen Denitrierungswirkungsgrad von 0%.

Beispiel 1

Mit der gleichen das Abfallentschwefelungsmittel enthaltenden Asche wie in Vergleichsbeispiel 2 vermischt man Harnstoff in einem Gewichtsverhältnis von 4 : 1 oder 9 : 1 und stellt somit die Mischungen (a) und (b) her, die jeweils die den Abfall enthaltende Asche und den Harnstoff als Reduktionsmittel enthalten. Man hält das System von Fig. 8 unter den gleichen Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 1 mit der Maßgabe in Betrieb, daß man die Menge der in die Reaktionskammer (11) zuzuführenden Mischung verändert. Die Tabelle zeigt die erreichten Entschwefelungs- und Denitrierungswirkungsgrade.

Ca/S- Verhältnis	4 : 1-Mischung (a)		9 : 1-Mischung (b)	
	Entschwefelung (%)	Denitrifizierung (%)	Entschwefelung (%)	Denitrifizierung (%)
0,9	39	50	30	47
1,1	53	71	33	61
1,3	60	79	36	78
2,0	90	97	60	98

Im vorliegenden Beispiel überprüft man die aus dem Beutelfilter entnommene Asche auf Ammoniumionen, jedoch konnten keine Ammoniumionen festgestellt werden.

Beispiel 2

Dieses Beispiel entspricht der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der der Asche vor dem Zusatz des Denitrierungsreduktionsmittels eine Säure zugesetzt wird.

In den folgenden Testreihen und im folgenden Anwendungsbeispiel verwendet man eine Testapparatur aus einem Ofen mit einem Volumen von etwa 0,38 m³, welcher zur Verbrennung von Kohlestaub mit einer Geschwindigkeit bis 10 kg/h geeignet ist. Man verwendet als Kohlestaub Tating-Kohle mit einer Teilchengröße von nicht mehr als 0,074 mm (200 Mesh). Man stellt die SO₂-Konzentration des Abgases durch Zugabe von flüssigem SO₂ ein. Man hält die Innentemperatur des Ofens bei einem optimalen Wert aufrecht, indem man die aufzuwendende Wärme steuert. Für die Denitrifizierung reguliert man die Zufuhr an Kohlestaub und stellt die Temperatur für die Denitrifizierung auf eine optimale Temperatur ein. Das dann hergestellte NO_x weist eine Menge von 190 bis 210 ppm auf.

Als Entschwefelungsmittel verwendet man feinteiliges CaCO₃ mit einer Teilchengröße bis zu 3 µm. Man aktiviert das Entschwefelungsmittel mit darin eingeschlossener nicht-umgesetzter Substanz mit Chlorwasserstoffgas oder Essigsäure. Als Denitrifizierungsmittel verwendet man flüssiges Ammoniak oder Harnstoffpulver. Während der Testreihen erzeugt man Abgas bei einer Gesamtgeschwindigkeit von 100 bis 120 Nm³/h. Man dispergiert in den Ofen mit der Luftsprühhmethode das Entschwefelungsmittel und seinen Abfall mit darin eingeschlossener nicht-umgesetzter Substanz.

Test 1

Man erhöht als Ca/S-Verhältnis die Menge an CaCO₃ stufenweise von 1 bis 3 und untersucht auf die SO₂-Absorptionsfähigkeit. Bei diesem Test untersucht man die bereits erwähnten verbesserungsfähigen Verfahren i) bis iii). In Fig. 9 zeigt die Kurve 1 ein Beispiel dieses Testergebnisses. Der erreichte Entschwefelungswirkungsgrad beträgt 90% bei Ca/S=3 und ist wesentlich höher als der des EPA-Berichts, so daß die hervorragende Ausführbarkeit des Ofen-Entschwefelungsverfahrens eindeutig untermauert wird.

Test 2

Man untersucht das Abfallentschwefelungsmittel auf seinen Entschwefelungswirkungsgrad. Man entfernt das CaSO₄ aus dem Abfallmittel, welches darin eingeschlossene nicht-umgesetzte Substanz enthält. Man erhöht die Menge des erhaltenen Abfallmittels stufenweise von 1 bis 4 als Ca/S-Verhältnis, bezogen auf das effektive Ca und überprüft auf die SO₂-Absorptionsfähigkeit. In Fig. 9 repräsentiert die Kurve B das Ergebnis. Man erreicht einen Entschwefelungswirkungsgrad von 68% bei Ca/S=3. Das Ergebnis zeigt, daß, obwohl das Abfallentschwefelungsmittel mit nicht-umgesetzter Substanz weniger wirksam als frisches ist, der Abfall einen höheren Entschwefelungswirkungsgrad, wenn er in erhöhter Menge verwendet wird, erreicht.

Test 3

Man verwendet zur Behandlung des gleichen Abfallentschwefelungsmittels mit darin eingeschlossener nicht-umgesetzter Substanz wie in Test 3 jeweils einzeln Chlorwasserstoffgas oder Essigsäuredampf und überprüft die erhaltenen Abfälle auf ihren Entschwefelungswirkungsgrad. Es ist natürlich festgestellt worden, daß der Wirkungsgrad je nach Neutralisationsgrad der nicht-umgesetzten Substanz CaO (einschließlich CaCO₃) im Abfall mit der Säure in großem Ausmaß variiert. Beispielsweise zeigt Kurve C in Fig. 9 das Verhältnis zwischen Ca/S und dem Entschwefelungswirkungsgrad, der mit einem Abfall, der 10% Neutralisationsprodukt, bezogen auf die

Menge an effektiven Ca und behandelt mit Chlorwasserstoffgas, erreicht wird. Kurve C zeigt einen Entschwefelungswirkungsgrad von mindestens 90% bei $\text{Ca/S} = 3$, was ein Indiz dafür ist, daß das Abfallmittel, das nicht-umgesetzte Substanz enthält und mit der Säure behandelt worden ist, durch die Neutralisation aktiviert worden ist und somit eine sehr viel wirkungsvollere Entschwefelung als mit frischem Mittel bewirkt wird.

Test 4

Das mit dem Chlorwasserstoffgas in Test 3 aktivierte Abfallentschwefelungsmittel wird weiterhin mit Ammoniakgas behandelt.

In diesem Test beschränkt man die Zufuhr an Kohlestaub und stellt die Temperatur in dem Bereich, in dem das Abfallmittel mit der darin eingeschlossenen nicht-umgesetzten Substanz injiziert wird, auf 900°C . Die Menge an zu dieser Zeit hergestelltem NO_x beträgt 200 ppm. Man erhöht die Menge an Ammoniak stufenweise von 1 bis 5 als NH_3/NO -Verhältnis und überprüft den Abfall auf seinen Denitrierungsgrad. Das Ergebnis ist in Fig. 10 gezeigt, aus der hervorgeht, daß man einen konstanten NO_x -Entfernungswirkungsgrad von 70% bei einem NH_3/NO -Verhältnis von 3 oder höher erhält.

Man führt das zu verwendende Harnstoffpulver in einer solchen Menge zu, daß das NH_3/NO -Verhältnis etwa das zweifache des entsprechenden Werts für Ammoniak beträgt. Der dann erreichte Denitrierungswirkungsgrad ist vergleichbar mit dem, den man mit Ammoniak erhält. Infolgedessen ist Harnstoff etwas weniger wirkungsvoll als Ammoniak. Die Verwendung von Harnstoff führt allerdings zu einem höheren SO_2 -Entfernungswirkungsgrad, so daß er deshalb ebenfalls für die Entschwefelung sehr wirksam einzusetzen ist.

Anwendungsbeispiel

Unter Zugrundelegung der beschriebenen Testergebnisse führt man in einer Kochkessel-Testanlage, worin man Kohlestaub mit einer Geschwindigkeit von 1800 kg/h (Trockengewicht) zugeführt hat, durch.

In Fig. 11 ist das Fließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens gezeigt. Bei diesem Fließschema verbrennt man Kohlestaub mit einer NO_x -Niedrigverbrennungsvorrichtung (43) für einen Testkochkessel (41). Der Ofen des Kochkessels (41) weist eine Temperatur von 900 bis 1200°C auf. Man führt das Entschwefelungsmittel in Tank (51) in eine Versorgungsleitung mit einem Zuteiler (52) und transportiert pneumatisch zu einer Düse (42), aus der das Mittel in den Ofen gesprüht wird. Im Ofen findet dann die Entschwefelungsreaktion statt, wobei die SO_2 -Konzentration des Abgases im entsprechenden Verhältnis zu der Menge an Zufuhr von Ca vermindert wird. Das effektive Ca-Ausnutzungsverhältnis im Inneren des Ofens ist allerdings niedriger als 35%. Man vermischt das Abfallentschwefelungsmittel mit darin eingeschlossener nicht-umgesetzter Substanz und der Kohlestaubasche, leitet durch die Heizvorrichtung (44) und dann durch einen Lufterhitzer (47) und erreicht dann einen Staubsammler (48), worin man die Asche, welche den Abfall mit darin eingeschlossener nicht-umgesetzter Substanz enthält, auffängt. Das Abgas fließt durch einen Saugventilator (49) und dann durch einen Kamin (50) und wird dann aus dem System abgeführt. Man transportiert die gesammelte Asche pneumatisch vom Staubsammler (48) zu einem Aschentank (53), in welchem diese angesammelt wird. Die für den Transport aufgewandte Luft führt man über einen Beutelfilter (54) aus dem System ab. Man führt die Asche, die den Abfall mit darin nicht-umgesetzter Substanz enthält, teilweise vom Tank (43) ab, transportiert pneumatisch mit einem Zuteiler (53) durch eine Rückführungsleitung (56) zu einer Düse (55), mit der die Asche in einen Rauchfang bzw. Rauchabzugskanal (46) gesprüht wird. Man führt der Rückführungsleitung (56) Chlorwasserstoffgas zu, um so das Abfallentschwefelungsmittel mit der darin eingeschlossenen nicht-umgesetzten Substanz teilweise zu neutralisieren. Innerhalb der Rückführungsleitung (56) unterliegt das neutralisierte Abfallmittel einer vollständigen Aktivierungsreaktion. In Nachbarschaft der Aschensprühdüse (45) wird Ammoniak in die Rückführungsleitung (56) eingeleitet. Die in dieser Weise erhaltene Asche, die das neutralisierte Salz und das Reduktionsmittel enthält, erfährt wieder eine Entschwefelungsreaktion bei einer Temperatur von 500 bis 1000°C im Rauchgasabzugskanal (46) bis zum oberen Teil des Lufterhitzers (47) und erfährt gleichzeitig eine Denitrierungsreaktion. Auf diese Weise bewirkt man gleichzeitig eine Entschwefelung und Denitrierung. Die typischen Bedingungen für das vorliegende Verfahren werden nachfolgend angegeben.

a) Verbrennung von Kohle

Gegenstand	Wert	Einheit	Bemerkungen
Art	Tafelkohle	-	
Verbrennungsgeschwindigkeit des Kohlestaubs	1800	kg/h	Trockengewicht (9,3 % Asche)
SO_2 -Konzentration	800	ppm	eingestellt mit flüssigem SO_2
NO_x -Konzentration	200	ppm	nach NO_x -Inhibierter Verbrennung
Abfuhrgeschwindigkeit des Abgases	etwa 17000	Nm^3/h	Trockengewicht

DE 40 23 030 C2

b) Entschwefelungsmittel

<u>Gegenstand</u>	<u>Wert</u>	<u>Einheit</u>	<u>Bemerkungen</u>
Art	CaCO ₃	-	durchschnittliche Teilchengröße bis zu 3 µm
Zuführungsgeschwindigkeit	122	kg/h	
Ca/S-Äquivalenzverhältnis	2,0	-	

c) Abfallentschwefelungsmittel enthaltende Asche

<u>Gegenstand</u>	<u>Wert</u>
Rückführungsgeschwindigkeit	1 bis 1,5-faches der Aschenabführungsgeschwindigkeit

d) Chlorwasserstoffgas

<u>Gegenstand</u>	<u>Wert</u>	<u>Einheit</u>	<u>Bemerkungen</u>
Art	HCl	-	für industrielle Zwecke
Zuführungsgeschwindigkeit	4,8	kg/h	
CaCl ₂ -Umwandlungsverhältnis	10	%	

e) Ammoniak

<u>Gegenstand</u>	<u>Wert</u>	<u>Einheit</u>	<u>Bemerkungen</u>
Art	Ammoniakgas	-	für industrielle Zwecke
Zuführungsgeschwindigkeit	7,7	kg/h	

f) Zusammensetzung des Abgases

<u>Gegenstand</u>	<u>Wert</u>	<u>Einheit</u>
SO ₂	50 - 80	ppm
NO _x	50 - 60	ppm
HCl	bis 18	ppm

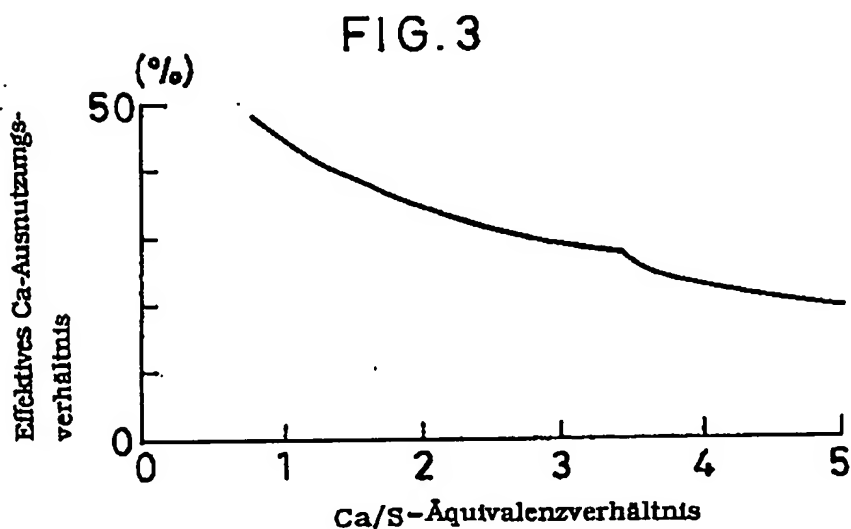
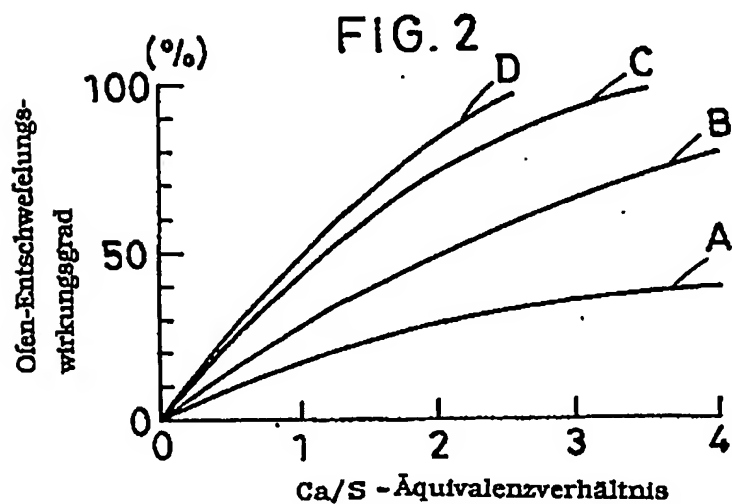
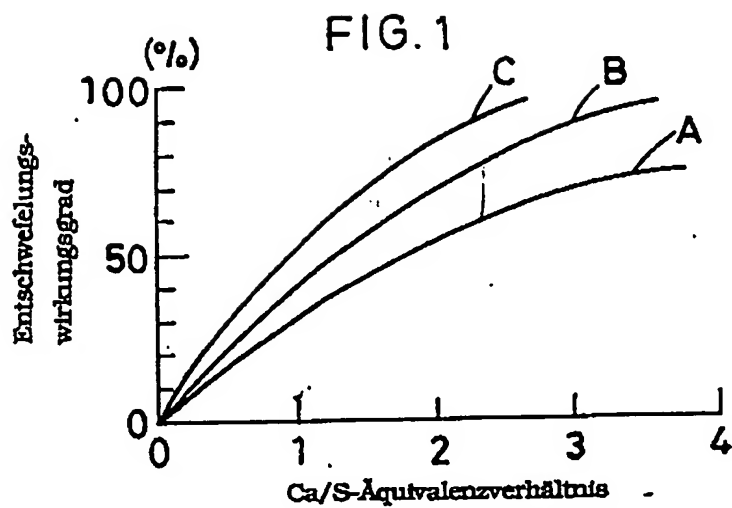
g) Abgeführte Asche

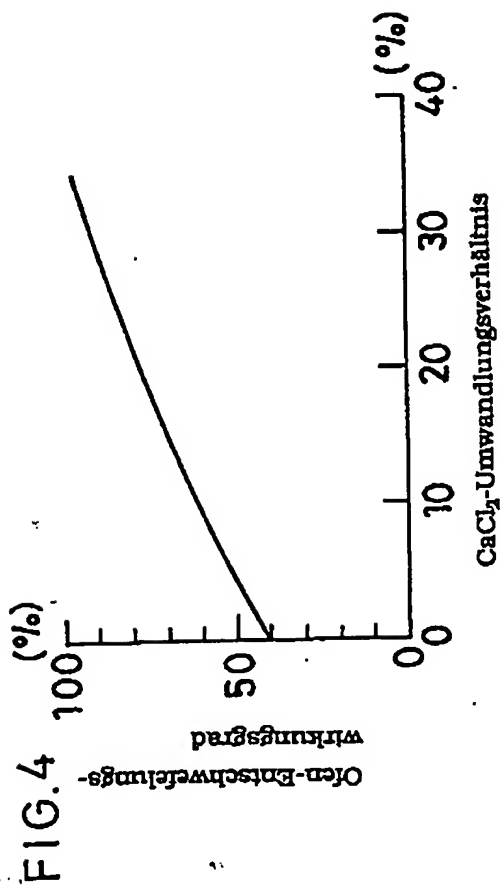
<u>Gegenstand</u>	<u>Wert</u>	<u>Einheit</u>	<u>Bemerkungen</u>
Abführungsgeschwindigkeit	283	kg/h	Trockengewicht
Zusammensetzung CaSO ₄	26,3		
CaO	11,9	Gew.-%	effektives Ca-Ausnutzungsverhältnis 45%
CaCl ₂	2,5		
Asche	59,3		

Patentansprüche

1. Entschwefelungs-Denitrierungs-Simultantrockenverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Entschwefelung einem Ofen oder Rauchabzugskanal ein Calcium-Entschwefelungsmittel zuführt, die Asche, die den Abfall des Mittels mit darin eingeschlossener nicht-umgesetzter Substanz enthält, aus dem Abgas sammelt, der gesammelten Asche ein Denitrierungsreduktionsmittel zusetzt und die das Abfallentschwefelungsmittel und das Reduktionsmittel enthaltende Asche zur Entschwefelung und Denitrierung in Form eines Pulvers oder einer Aufschlämmung in den Bereich des Ofens oder Rauchabzugskanals bläst, der eine Temperatur von 500 bis 1000°C aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Asche vor dem Zusatz des Denitrierungsreduktionsmittels eine Säure zur mindestens teilweisen Neutralisierung der nicht-umgesetzten Substanz zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Denitrierungsreduktionsmittel Ammoniumsalze, Harnstoff und Harnstoffderivate einzeln oder in Kombination in Form eines Pulvers oder einer Lösung verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Säure Salpetersäure, Chlorwasserstoff in flüssiger oder gasförmiger Form, Essigsäure, Oxalsäure und Ameisensäure einzeln oder in Kombination verwendet.

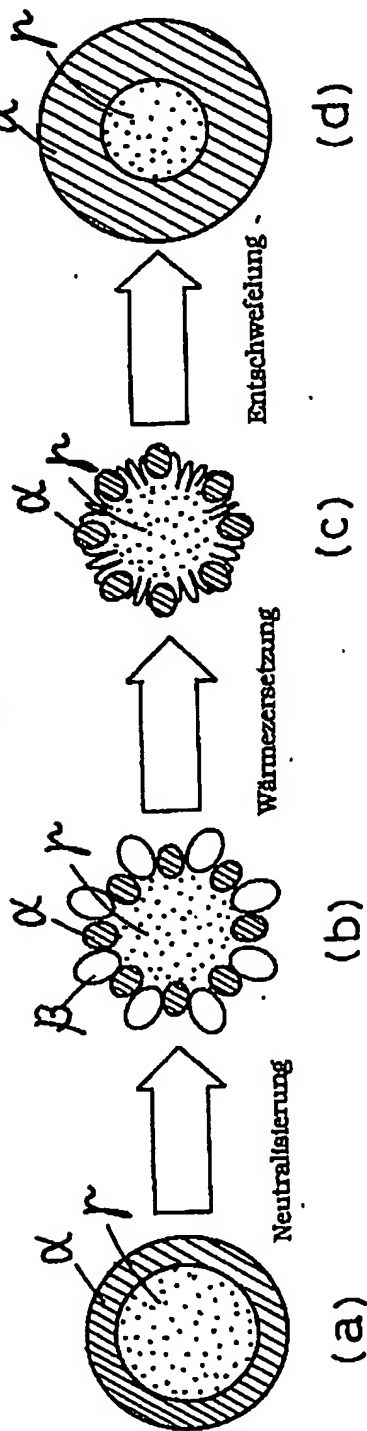
Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

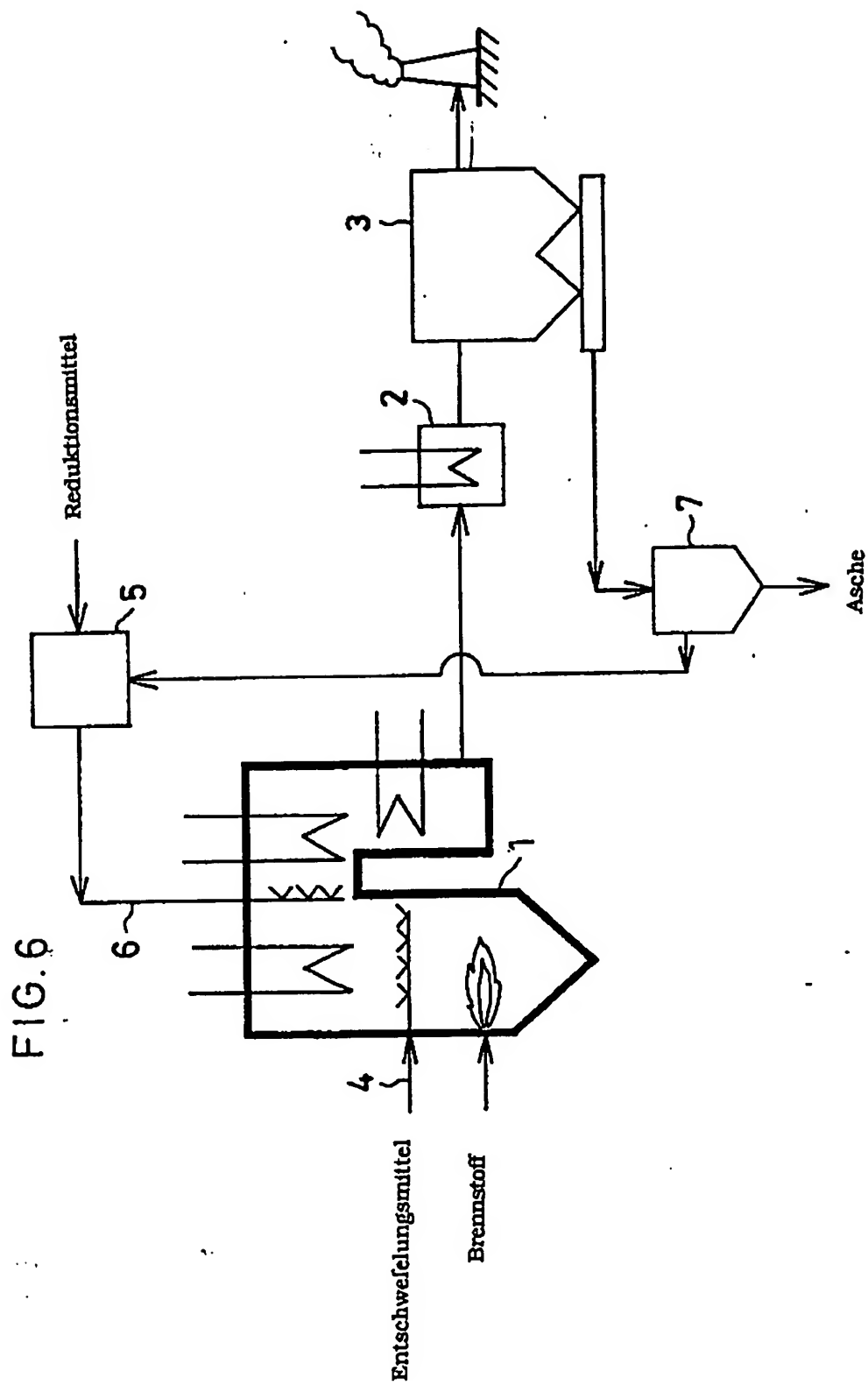




α : CaSO_4
 β : Neutralisationsprodukt
 γ : CaO (nicht-umgesetzte Substanz)

FIG. 5





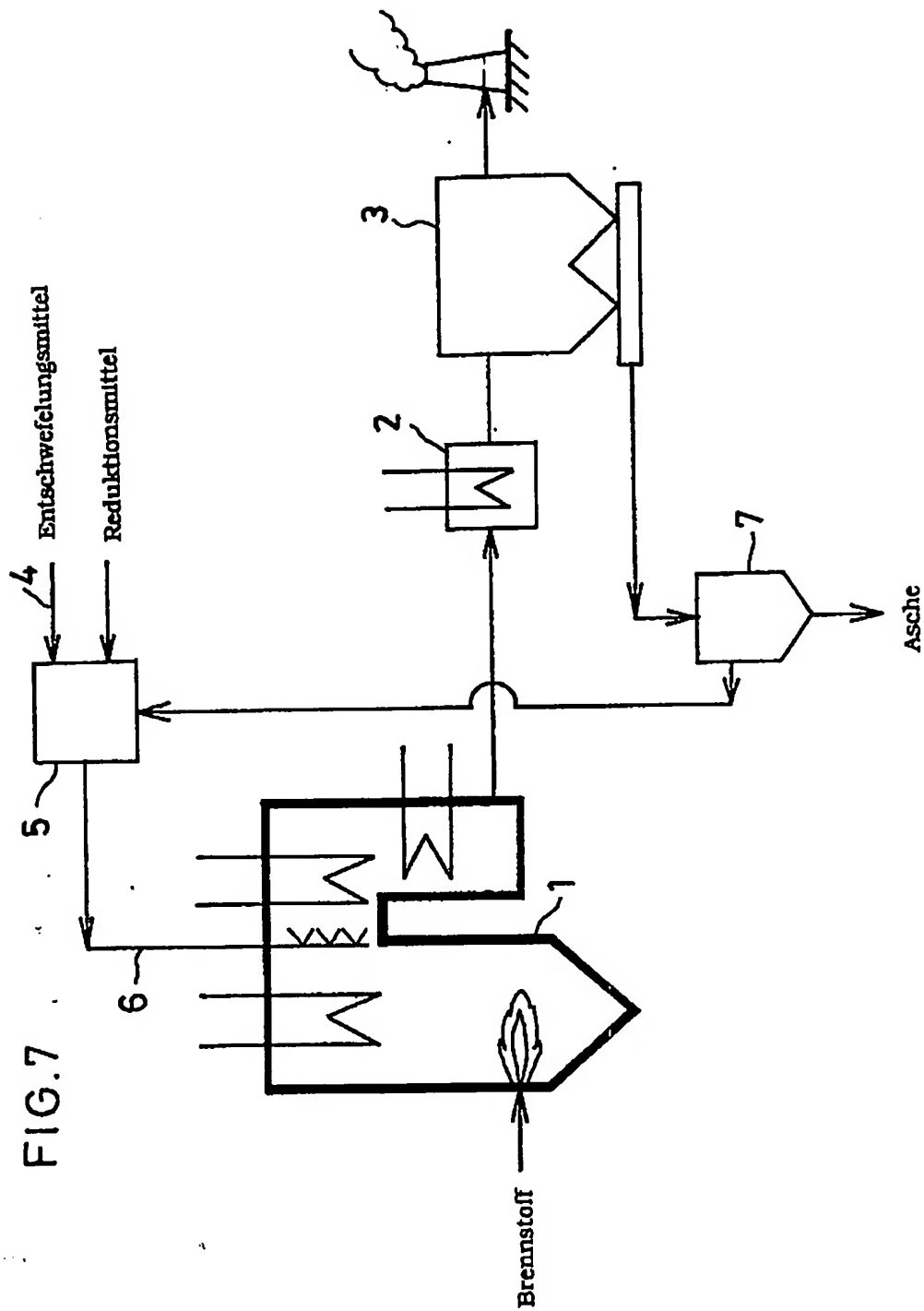


Fig. 8

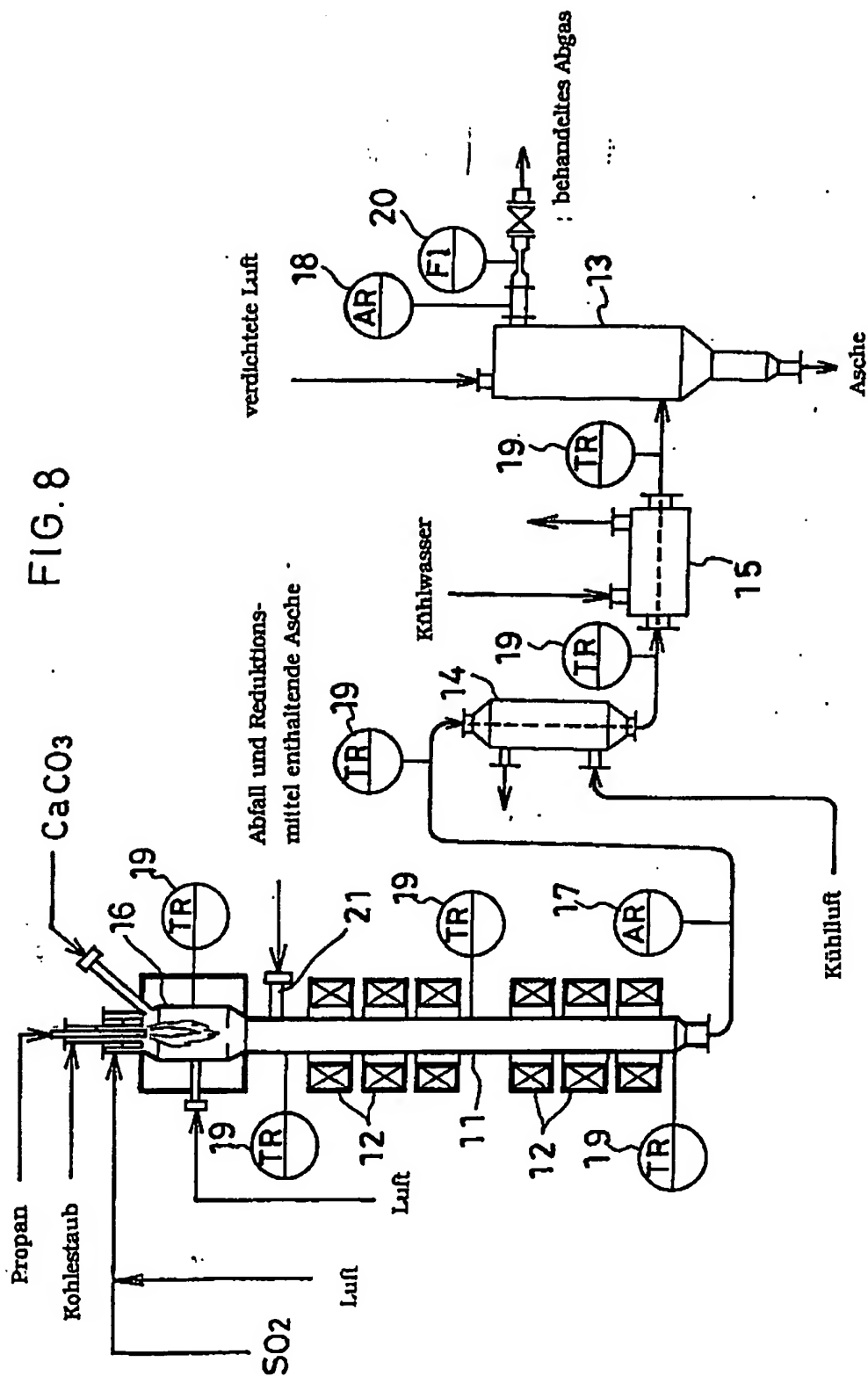


FIG. 9

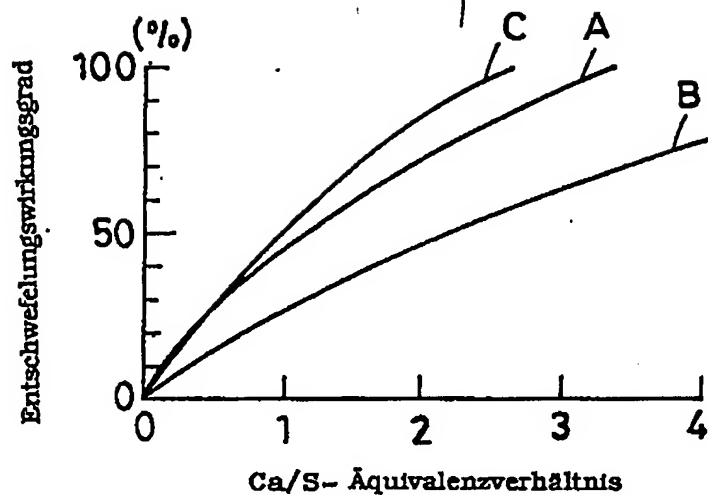


FIG. 10

